

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001240439

PUBLICATION DATE : 04-09-01

APPLICATION DATE : 28-02-00

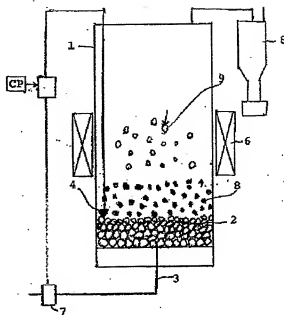
APPLICATION NUMBER : 2000051622

APPLICANT : NIJIMA BUSSAN KK;

INVENTOR : KIMURA SATOSHI;

INT.CL. : C04B 14/16 C04B 38/02

TITLE : METHOD FOR PRODUCING  
ARTIFICIAL LIGHT WEIGHT CERAMIC  
PARTICLE USING FLUIDIZING BED  
SYSTEM



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production method of porous light weight aggregates of fine particles ranging within 1000 to 100  $\mu\text{m}$  size, having high strength and low absorption level.

SOLUTION: This production method of light weight ceramic particles comprises the steps of finely grinding volcanic glassy ore such as fire proof stone, pumiceous sand or liparite to average particle size under 10  $\mu\text{m}$ , adding a foaming agent and pelletizing to 1000 to 100  $\mu\text{m}$  size, and firing and foaming in a fluidizing bed kiln. Onto the pellet, a fusion inhibitor such as alumina is coated. Alternatively, the fusion inhibitor may be mixed with secondary air for burning. As a medium for the fluidizing bed, mullite with spherical shape is suitable. Maximum temperature zone at the firing is set in the region of free board area which locates above the fluidizing zone.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240439

(P2001-240439A)

(43) 公開日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>C 0 4 B 14/16  
38/02

識別番号

F I

C 0 4 B 14/16  
38/02

データベース(参考)

A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-51622(P2000-51622)

(22) 出願日 平成12年2月28日(2000.2.28)

特許法第30条第1項適用申請有り 1999年12月2日~12月3日 化学工学会流動層特別研究会主催の「第5回流動層シンポジウム」において文書をもって発表

(71) 出願人 592054867

新島物産株式会社

東京都新島村本村一丁目7番1号

(72) 発明者 堀尾 正朝

東京都世田谷区北島山4-44-7

(72) 発明者 木村 薫

千葉県浦安市富士見5-1-22

(72) 発明者 木村 勲史

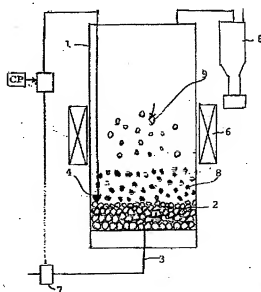
千葉県浦安市富士見5-1-22

(74) 代理人 100078994

弁理士 小松 秀裕 (外2名)

(54) 【発明の名称】 流動層による人工軽量セラミック粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 1000~1000 $\mu$ m程度の範囲で強度が高く、吸収性も少ない多孔質軽量骨材を製造することを目的とする。【解決手段】 耐火石、シラス、流紋岩の焼き火山ガラス鉱物を平均粒径10 $\mu$ m以下に微粉砕し、これに発泡剤を加えて1000~1000 $\mu$ mに造粒し、流動層キルンで焼成発泡させる。造粒物には、アルミナの如き融着防止材をコーティングする。焼成用二次空気に融着防止材を混合してもよい。流動層媒体としては球形ムライト質媒体が適している。焼成時の最高温度帯を流動層より上のフリーボード部とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 抗火石、シラス、流紋岩の如き火山ガラス鉱物を平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下に微粉砕し、これに発泡剤を加えて $1000\sim100\mu\text{m}$ に造粒し、流動層キルンで焼成発泡させることを特徴とする流動層による人工軽量セラミック粒子の製造方法。

【請求項2】 造粒物に、アルミナの如き融着防止材をコーティングして焼成発泡させる請求項1記載の流動層による人工軽量セラミック粒子の製造方法。

【請求項3】 燃焼用二次空気に融着防止材を混合して焼成する請求項1記載の流動層による人工軽量セラミック粒子の製造方法。

【請求項4】 球形ムライト質媒体の流動層を用いる請求項1ないし3のいずれかに記載の人工軽量セラミック粒子の製造方法。

【請求項5】 焼成時の最高温度帯を流動層より上のフリーボード部とする請求項1ないし4のいずれかに記載の流動層による人工軽量セラミック粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、建築構造物のための骨材として適した非吸水性高強度軽量多泡質セラミック粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の土木および建築構造物の高層化、超大型化に伴い、コンクリートの超軽量化への期待が高まってきている。阪神大震災の経験では、高速道路や高架橋の上部構造の軽量化がうたわれた。コンクリー

ト用骨材は、粗骨材（粒径 $20\text{mm}\sim5\text{mm}$ ）と、細骨材（粒径 $5\text{mm}$ 以下）に大別される。超軽度で高強度をえるためには骨材に、軽量性と同時に、高強度が求められている。そのためには骨材の内部の気孔が閉じて独立していて、連通気泡でないため吸水性がなく、気泡が均一で微細であることが必要である。特開平6-56489で示されるように粗骨材および細骨材の粗粒部においては技術が確立されている。

【0003】細骨材の $1\text{mm}$ 以下、特に $0.5\text{mm}$ 以下を占める範囲は従来のロータリーキルンによる方式では融着がおきするため焼成が不足がちで高吸水になりやすく、高強度なコンクリートに使用するには $1\text{mm}$ （ $100\mu$ ）以下は川砂の細砂等を使用せざるを得ない。より軽量性を必要とする場合は高価なマイクロバール、フライアッシュバール等の微粒中空体を使用するが強度がでない。特に $500\mu\text{m}\sim100\mu\text{m}$ の間は適当な粒子がなかった。

【0004】一方、伊豆諸島新島産の抗火石（biotite hyalite）は多孔質の流紋岩であり、その鉱物組成の多くは火山ガラスからなる。表1にその化学成分を示す。抗火石は珪酸分およびアルミナが大部分を占めるため、耐久性、耐酸性、耐火性に優れる。微粉砕してSiCの発泡剤を加えると、抗火石の融点 $1150\sim1200^\circ\text{C}$ 付近でガラス化すると同時に、内部でSiCと $\text{SiO}_2$ が反応してCOガスが発生し、均一微細な独立気泡をもった人工軽量骨材が焼成される。

【0005】

【表1】

表1 抗火石化学成分(wt%)

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	loss
78.7	12.3	0.87	0.86	0.09	2.72	4.01	0.39

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、抗火石などの火山ガラス鉱物を原料として、 $1000\sim100\mu\text{m}$ 程度の微細で強度が高く、吸水性も少ない多孔質軽量セラミック粒子を製造することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するため下記の構成による。

(1) 抗火石、シラス、流紋岩の如き火山ガラス鉱物を平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下に微粉砕し、これに発泡剤を加えて $1000\sim100\mu\text{m}$ に造粒し、流動層キルンで焼成発泡させることを特徴とする流動層による人工軽量セラミック粒子の製造方法。

【0008】(2) 造粒物に、アルミナの如き融着防止材をコーティングして焼成発泡させる前記(1)記載の流動層による人工軽量セラミック粒子の製造方法。

【0009】(3) 燃焼用二次空気に融着防止材を混合して焼成する前記(1)記載の流動層による人工軽量セ

ラミック粒子の製造方法。

【0010】(4) 球形ムライト質媒体の流動層を用いる前記(1)ないし(3)のいずれかに記載の人工軽量セラミック粒子の製造方法。

【0011】(5) 焼成時の最高温度帯を流動層より上のフリーボード部とする前記(1)ないし(4)のいずれかに記載の流動層による人工軽量セラミック粒子の製造方法。

【0012】本発明に用いる流動層キルンは炉内において比熱物上昇空気により流動化しており、その連続高速の流動により粒子間にせん断力が働き融着が少ない。また流動化によって炉内は温度が均一性が高く温度コントロールがし易い。しかしSiCを利用した発泡は独立気泡を得やすいが融液発生と発泡が同時におきるためにシビアなコントロールが必要とされる。

【0013】そこで本発明では、火山ガラス鉱物を平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下に微粉砕したのち、これにSiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の如き発泡剤を加えて、 $1000\sim100\mu\text{m}$ に

造粒し、流動層キルンで焼成発泡させる。その際、アルミナの如き融着防止材を該造粒物にコーティングし、あるいは、燃焼用二次空気中に融着防止材を混合して焼成発泡させる。

【0014】ロータリーキルンで焼成発泡した場合に、粒子の表面も内部もほぼ同じ状態となり、開気孔が多く存在することが多くなって、強度や前吸水性に劣るものとなり易いが、流動層による焼成を行うと粒子の表面が溶融したガラス層を形成し、滑らかで開気孔の少ない粒子となる。又、流動層焼成では温度が1℃単位で容易に制御することが可能となり、希望の発泡状態に焼成することが容易となる。流動化により、粒子表面が他の粒子、炉壁および解砕物などと接触する機会が少なく、粒子個々にせん断力を生じるため、炉壁との摩擦による摩耗、融着が少ない。

【0015】それでも多少なりとも融着する場合もあるので、アルミナの如き融着防止材を造粒物にコーティングして流動焼成を行うことにより、融着は完全に防止できる。燃焼用二次空気中に融着防止材を混合して焼成することも有効である。いずれにしても融着防止材の使用量は必要最小限で済むので、製品表面に融着防止材が付着して残存することが少なく、吸水率の増加などの弊害も防ぐことができる。

【0016】流動層媒体としては耐火粒子が用いられるが、本発明では、非球形のアルミナ粒子と球形のムライト粒子とを比較して試験をしたところ、アルミナ粒子では圧力損失が大きく、途中で圧力が低下して、700秒程度で流動化が停止したが、球形ムライト粒子の場合は常に一定の低圧力損失で長時間変ることがなかった。したがって、流動層媒体としては球形ムライト粒子が適当であることがわかった。その粒径は425~2000 $\mu$ mで平均2800 $\mu$ mが適当である。

【0017】流動層キルンにおいて、最初、流動部の中央に最高温度がくるように外部ヒーターの位置を調節したが、焼成の際、流速の増加とともに、粒子が加熱帯から飛び出し、焼成に時間がかかること、また、分散板直上は粒子が濃厚であり、流動状態が活発でないので、融着、流動化停止がおきやすかった。

【0018】そこで、本発明では外部ヒーターの位置を上であげて、最高温度帯を流動層部ではなくフリーボードとした。粒子層の温度を発泡温度以下にし、フリーボード部を発泡温度以上に加熱することで、粒子層では融着温度以下で予熱され、飛び出した粒子はフリーボードで発泡温度以上に加熱され融着を起こさず、発泡した粒子が回収できた。

【0019】

【発明の実施の形態】新島産特有の抗火石造粒品を500~2500 $\mu$ mにふるいわけたものを原料とした。抗火石造粒品は抗火石に対して0.2wt%のSiC粉末と3wt%の成形材のベントナイトを加えて粉碎した

後、振動造粒したものである。

【0020】流動化の際の摩擦に耐えうる強度を持たせ、かつ、原料投入時の急速加熱による原料の破裂を防ぐため、試料を900~1000℃で30min仮焼した。また高温で融着防止材として、付着性の超微粉末アルミナ(代表粒径6.46 $\mu$ m)をコーティング前の試料の質量を基準に約5wt%コーティングした。この原料は発泡に伴い粒径が大きくなるため、細骨材の微粒子部に対応する。

【0021】かかる原料を、図1に示す流動層キルンに装入して焼成発泡した。図1において、1は流動層キルンで、内部に分散板2の働きをするアルミナボール(直径2mm程度)を充填した。これがガス分散板の働きをする。流動化ガス(空気)は管3より流動層キルン1内に導入し、媒体2の間隙を通過して流動層を形成する。分散板2の上端には差圧センサ4を配置して、層の圧力損失を検出する。ガス流速 $V_0$ を流動化開始速度 $V_{mf}$ より一定量(0.10m/s)過剰となるようにマスフローコントローラー7で制御する。6は加熱器で、流動層キルン1内の温度を原料のガラス質微物の軟化温度よりもやや上の温度である1200℃までの範囲でコントロールする。

【0022】加熱器6の位置は分散板2上のムライト粒子媒体8の上部付近に中心が位置するように配置し、焼成時の最高温度帯が流動層の上のフリーボードとなるようにする。具体的には、分散板2の上にもムライト粒子を投入して、ガス流速( $V_0$ )→流動化開始速度( $V_{mf}$ )→一定となるようにマスフローコントローラー7でガス流量を調整し、媒体粒子8を流動化させながら1200℃まで昇温させ、ついで原料粒子9を投入して約500秒保持する。最高温度帯での調節は加熱器6自体の高さを調節しても良いし、分散板2の働きをいじるアルミナボールの量を調節することによって得られても良い。

【0023】装入した原料は圧力損失の低下がなく焼成発泡され、融着を起すことなく、単一粒子として焼成されていた。焼成品はガス流速を高めてサイクロン8も移動させ分離回収する。製品のSEMによる断面画像図2であって、殆どが独立気泡となっていた。

【0024】次に製品の発泡状態を測定した。図3に焼成温度と保持時間、並びに保持時間とみかけ密度の関係についてのグラフを示す。

【0025】焼成温度1150℃以上であれば十分に発泡した。焼成前の粒子密度2000kg/m<sup>3</sup>前後の試料を発泡させて、粒子密度1000kg/m<sup>3</sup>以下にするには1190℃では100s以内、1150℃でも1000s以上保持すればよいことがわかった。また、焼成温度・保持時間の両方を調節することで発泡状態を制御することがわかった。また、発泡が進むにつれ、気泡の巨大化、球形化が起こっていくことが観察された。

【0026】次に水銀ボロシメーターにより、製品に水銀で等方向に圧力をかけ、試料内部に入り込む水銀の量を測定した。本発明の人工軽量骨材は閉気孔が少なく、閉気孔が主であるため、骨材に等方向に圧力をかけていくと骨材の閉気孔を破壊しながら水銀は骨材内部に圧入されていく。そのため、水銀ボロシメーターによる等方向圧入試験は、骨材の吸水性、等方向圧強度の測定と等しい。ロータリーキルンで焼成した軽量骨材は、低い圧力で急速に水銀の圧入量が増加したが、実施例品は水銀圧入量の増加につれても水銀圧入量があまり変化せず、表面に強固なスキン層を形成し、圧入に対する強度が増加していることが判った。このことより吸水性、耐久性に優れたものであることが証明された。

【0027】また、粒子密度と引張り強度の間には粒子密度が上ると共に引張り強度も上り、その間にはほぼ直線関係があることが判った。

【0028】なお、本発明の流動焼成は、単一の流動層キルンを用い、まず原料を投入し、これを焼成発泡させて、ついで流速を上げ、製品をサイクロン分離して回収する回分方式（図4参照）のものや、流動層キルンを2台並置して、これを交互に作用させて焼成回収を効率的に行う方式のもの、さらには流動層キルンを縦方向の仕切板によって複数に分割し、それぞれの原料滞留時間分布を短くして、最終的に製品を気流に同伴して排出し、分離回収することによって連続的に操作する（図5参照）ことも可能である。

#### 【0029】

【発明の効果】本発明によれば、高い加熱効率、均一な炉内温度、粒子の良好な混合が得られ、焼成時間をロータリーキルン方式の数時間から数分へと大幅に短縮することができる。又、流動層によって炉内温度と滞留時間を制御することにより、従来は困難であった小粒径の人工軽量セラミック粒子を高収率で焼成できるようになった。得られる軽量セラミック粒子は高強度軽量コンクリートの細粒部の骨材として使用することができるし、押出し成形による無鉄質系のサイディングボードの軽量骨材としても使用し得る。さらにはプラスチック製品の軽量増量材、バイオリアクター用担体としても使用できる。

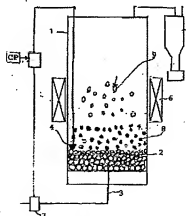
#### 【図面の簡単な説明】

- 【図1】本発明の実施装置の説明図である。
- 【図2】本発明実施例品のSEMによる断面像を示す。
- 【図3】発泡状態の試験結果を示すグラフである。
- 【図4】本発明の回分式操作の概念説明図である。
- 【図5】本発明の連続式操作の概念説明図である。

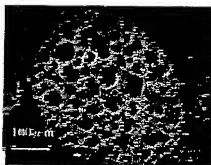
#### 【符号の説明】

- 1 流動層キルン
- 2 媒体
- 3 管
- 4 差圧センサ
- 5 圧力変換器
- 6 加熱器

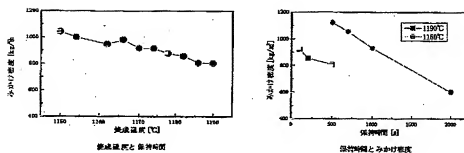
【図1】



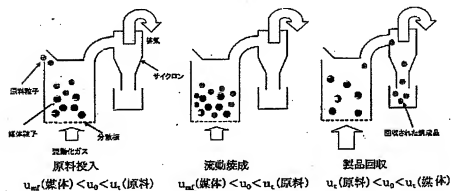
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

